# Badania AFM i SEM nanokrystalitów metalu (Pd, Ni) na powierzchniach węglowych

**Izabela Stępińska, Joanna Rymarczyk** 

Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

### **WSTĘP**

Nanokrystality metali są ciekawymi obiektami ze względu na stosunek ich powierzchni do objętości (R). Taki stosunek jest inny jak dla materiałów badanych w skali makroskopowej i stąd też biorą się odmienne cechy materiału zawierającego nanokrystality od cech obserwowanych dla makroskopowych materiałów. Nikiel i pallad są metalami przejściowymi wykazującymi właściwości katalityczne, dlatego też ze względu na to zastosowanie istotna jest wiedza na temat wielkości współczynnika R.

Węgiel w postaci nanorurek jest dobrym nośnikiem cząstek katalizatora. Nanokrystality niklu lub palladu rozłożone na powierzchni węglowej mogą tworzyć materiał o zupełnie odmiennych cechach w stosunku do materiałów czysto węglowych czy czysto metalicznych (niklowych lub) palladowych).

Metoda otrzymywania warstw i ich charakteryzacja

#### **Technologia dwu-etapowa**



Tabela 1. Zestawienie parametrów technicznych procesów PVD i CVD

	Nr warstwy	PVD				CVD	
		IC <sub>60</sub> [A]	I Me [A]	t [min]	d [mm]	t [min]	ksylen [ml/min]
	1	2.1	1.2	8	54	30	0.1
	2	2.0	1.2	10	54	30	0.1
	3	2.1	1.2	30	54	30	0.03
	<mark>4.</mark>	2.1	1.1	10	69	50	0.02

Warstwy C–Pd – nanokrystality Pd w otoczeniu węglowym Warstwa 1



Rys. 1. Obraz AFM warstwy 1: a) analiza profilowa5×5µm, b) 10×10 µm

Gęsto upakowane nanokrystality Pd na całej badanej powierzchni. Średnia chropowatość powierzchni - 30nm. Wysokość wystawania ziaren ponad powierzchnię matrycy węglowej - od kilku do 200nm.

### Warstwy C–Ni – nanokrystality Ni w otoczeniu węglowym Warstwa 3



Rys. 5. Obraz AFM warstwy 3: a) analiza profilowa 5×5µm, b) 5×5 µm

Średnia chropowatość powierzchni 80-130nm. Ziarna wystające ponad powierzchnię na wysokość 200-400nm i o średnicy rzędu kilkuset nm.

# a

Rys. 6. Obraz



SEM warstwy 1: a) pow. x25000, b) obraz SEI, c) obraz LABE

Obłe nanokrystality. Widoczna porowata matryca węglowa. Ziarna o średnicy 50 – 200nm. Warstwa popękana. Gęstość rozkładu nanokrystalitów w polu widzenia ~200 / µm<sup>2</sup>

#### Warstwa 2



Rys. 3. Obraz AFM warstwy 2: a) analiza profilowa 10×10µm, b) 10×10 µm

Widoczne duże nanokrystality (~ 100nm) oraz niejednorodności powierzchni. Średnia chropowatość: 90 – 200nm.



Obecne większe (~ 100nm) i mniejsze (1-10nm) ziarna Pd. Nanokrystality w otoczce węglowej o niejednorodnym, wydłużonym kształcie. Powierzchnia warstwy pofałdowana i porowata (pory o średnicy od 1 – 50nm) Gestość rozkładu dużych ziaren ~20/ µm<sup>2</sup>.



SEM warstwy 3: a) pow. x5000, b) obraz SEI, c) obraz LABE

Powierzchnia próbki niejednorodna. Obecne drobne ziarna Ni o średnicy 10-30nm oraz nieliczne większe – średnica ~100nm. Gęstość rozkładu ziaren ~40/  $\mu$ m<sup>2</sup>.

Warstwa 4



Rys. 7. Obraz AFM warstwy 4: a) analiza profilowa 4×4µm, b) 20×20 µm

Powierzchnia warstwy pofałdowana, średnia chropowatość 30-80nm. Widoczne nanokrytality Ni o średnicach 60-100nm, wystające ponad powierzchnie na wysokość 50-120nm.



Rys. 8. Obraz SEM warstwy 4: a) pow. x2500, b) obraz SEI, c) obraz LABE

Nierówna powierzchnia próbki. Liczne drobne nanokrytality Ni o średnicach kilkudziesięciu nm, większe od 100-200nm o nieregularnych kształtach. Pod ziarnami widoczna struktura węglowa typu pianki, pomiędzy nimi puste i gładkie przestrzenie. Bardzo duża gęstość rozkładu nanokrystalitów

## Wnioski

Badania AFM i SEM warstw otrzymywanych w dwustopniowym procesie PVD/CVD pozwalają na określenie rozkładu na powierzchni warstwy nanokrystalitów metalu, ich wielkości i budowy.

Warstwa 1 jest gęściej pokryta nanokrystalitami Pd w stosunku do warstwy 2, dla której czas procesu PVD był dłuższy, a temperatura parowania  $C_{60}$ mniejsza. Ziarna Pd warstwy 1 są regularnych kształtów w porównaniu do tych z warstwy 2. Widoczne są także otoczki węglowe w przypadku obu warstw z nanokrystalitami Pd. Dla warstw 3 i 4 stwierdzono zapoczątkowanie procesu wzrostu nanorurek węglowych. Bardziej widoczne jest to dla warstwy 4, co może być podyktowane dłuższym czasem trwania procesu CVD. Na warstwie 4 jest też więcej nanokrystalitów Ni w porównaniu do warstwy 3. Wpływ na to mógł mieć proces PVD, który był krótszy dla warstwy 4. Nanokrystality niklowe obserwowane w warstwie po procesie PVD są czyste i nie posiadają otoczki węglowej.

Warstwy węglowe zawierające Pd wykorzystywane są np. w detektorach wodoru jako obszary adsorbujące H<sub>2</sub>, natomiast warstwy węglowo – niklowe - jako centra emisyjne.

Autorzy dziękują Panu dr Mirosławowi Kozłowskiemu za wykonanie badań SEM.

Praca jest współfinansowana z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 (projekt pt. "Opracowanie technologii nowej generacji czujnika wodoru i jego związków dla zastosowań w warunkach ponadnormatywnych", umowa Nr UDA-POIG.01.03.01-14-071/08-03)3





UNIA EUROPEJSKA **EUROPEJSKI FUNDUSZ** ROZWOJU REGIONALNEGO

